

## Sorozatvizsgálatokra alkalmas módszer a talaj könnyen oldható molibdéntartalmának meghatározására

KERESZTÉNY BÉLA és MARTON LÁSZLÓ

*Mezőgazdasági Akadémia Kémia-Talajtani Tanszék,  
Mosonmagyaróvár*

Néhány szántóföldi kísérletünk tanúsága szerint hazánkban is találhatók olyan területek, amelyeken molibdéntrágyázással terméstöbbletet lehet elérni. Ahhoz, hogy az ilyen molibdénhiányos területeket felderíthessük, megfelelő sorozatvizsgálatokra alkalmas molibdénmeghatározási módszer szükséges. Az eddig használt Grigg-módszer [cit. 4] hosszadalmas és az irodalmi adatok szerint nem tükrözi megfelelően a talaj molibdénellátottságát. Ezért gyorsabban végrehajtható módszer kidolgozása vált szükségessé.

Vizsgálataink során a talajkivonatok molibdéntartalmát rodanid komplex formájában határoztuk meg, mivel e vegyület színének erőssége nagyobb, a talajból kioldódó egyéb ionok zavaró hatása pedig kisebb, mint egyéb módszereknél [1, 5, 7]. A keletkezett komplex vegyület gyenge színe miatt általában csak akkor alkalmas a kolorimetráásra, ha szerves oldószerrel kivonjuk. E célra Purvis és Peterson [4] az izopropilétert ajánlja, mely a víznél kisebb fajsúlyú és így a rázó-tölcsérben felül helyezkedik el. Sokkal célravezetőbb azonban víznél nagyobb fajsúlyú kirázószer alkalmazása, mert ez esetben a komplex vegyületet tartalmazó színes réteg felett elhelyezkedő vizes fázis a színállandóságot és a színerősséget kedvezően befolyásolja. Ezért Babko és Pilipenko [1] adatai alapján dietiléter-széntetraklorid elegyet használtunk, mely megfelelő arányban készítve a víznél nagyobb fajsúlyú és így a rázó-tölcsérben a vizes fázis alatt helyezkedik el. Az ajánlott 2:3 arányú éter-széntetraklorid elegy helyett azonban az ettől lényegesen eltérő 3:1 arányt alkalmaztuk. Az etiléter ugyanis vízben elég jelentősen oldódik [3] és így a szerves oldószer elegy étertartalma nagymértékben csökken a kirázás folyamán. Ez a folyamat a színerősséget csökkenti, mivel a széntetraklorid a molibdénrodanidtól egyáltalában nem színeződik. Túlságosan kevés éter használata esetében tehát a színerősség csökken, sok éter alkalmazása viszont az elegy fajsúlyát csökkenti és így annak ülepedését gátolja. Ez utóbbi zavaros (apróbuborékos) színes fázis képződéséhez vezet. Vizsgálati körülményeink között 200 ml kirázandó oldat, mely egyéb kis mennyiségben jelenlevő vegyületeken kívül 20 ml 50%-os kénsavat és 20 ml tömény sósavat is tartalmaz) a 3:1 éter-széntetraklorid elegy mutatkozott legalkalmasabbnak és ezért ezt használtuk. Más fajsúlyú és térfogatú vizsgálandó oldat használata esetében természetesen más éter-széntetraklorid arány felel meg.

Az ilyen módon kapott halvány, szabad szemmel alig látható narancssárga szín kolorimetrálása igen nehéz feladat. Babko és Pilipenko [1] szerint a színes oldatot vizes fázissal lefedve célszerű a koloriméter küvettájába helyezni. A Labor 532 típusú Lange—Roth-rendszerű kétfényelemes koloriméter nem alkalmas e célra, mert csaknem teljesen érzéketlen a néhány gamma molibdént tartalmazó rodanid



komplex színére, holott a vizsgált talajokból kivont molibdén mennyisége mindössze 0,5—2,0 gamma között szokott ingadozni. Azért a vizsgálatainkhoz a Labor 534 típusú Duboscq-rendszerű kolorimétert használtuk. E készülék segítségével kék színszűrő használata esetében olyan halvány színű oldatokat is lehet aránylag nagy pontossággal kolorimetrálni, amelyek színe szabad szemmel alig látszik. Az is előnye még e koloriméternek, hogy az oldat kissé zavaros volta nem befolyásolja lényegesen a mérés eredményét, mivel az emberi szem meg tudja különböztetni a színárnyalatok erősségét a zavarosság okozta sötétedéstől.

Nehézséget okoz az is, hogy a molibdénrodanid komplex éter-széntetrakloridos oldata nem követi a Beer-törvényt és így standard sorozatot kell alkalmaznunk. Ezt úgy lehet megoldani a Duboscq-rendszerű koloriméterrel, hogy egyik oldali küvettájába helyezzük a vizsgálandó vagy a standard oldatokat. Ezeknél minden esetben egyenlő folyadékréteg vastagságot állítunk be a küvettához tartozó csavarral. A másik oldali küvettába mindig azonos erősségű színes összehasonlító oldatot helyezünk és ennek rétegvastagságát változtatjuk addig, míg a látómező két fele egyenlő színerősséget nem mutat. Az így kapott leolvasási értékek közül azokat, amelyek a standard oldatokra vonatkoznak, grafikonon ábrázoljuk és megrajzoljuk a standard görbét. A görbe segítségével a szokásos módon leolvashatjuk az ismeretlen oldatok molibdén-

#### 1. táblázat

Különböző időpontokban és különböző körülmények között kolorimetrált standard sorozatok tagjainak a leolvasási értékekből a megfelelő egyenes egyenletével kiszámított molibdéntartalma gammában kifejezve

(1) A standard oldat Mo- tartalma	(2) A standard oldatok számított Mo-tartalma			
	I.	II.	III.	IV.
10,00	9,78	—	—	—
5,00	5,43	5,02	4,97	5,00
2,00	1,91	1,94	1,93	2,05
1,00	—	—	0,99	0,97
0,50	—	0,57	0,53	0,47
0,00	—0,12	—0,02	—0,08	—

tartalmát. A standard görbe vizsgálataink szerint egyenes vonalú. Ennek bizonyítására különböző időpontokban különbözőképpen kezelt standard sorozatokat készítettünk és minden sorozatnál más-más erősségű színösszehasonlító oldatot használva kolorimetráltuk. Az így kapott leolvasási értékekre vonatkozólag kiszámítottuk az egyes standard sorozatoknak megfelelő egyenesek egyenletét és ezen egyenletek segítségével visszszámítottuk az egyes standard oldatok molibdéntartalmát. Az így kapott értékeket az 1. táblázat tartalmazza. A hiányzó értékek esetében nem történt meghatározás.

A táblázat adatai szerint a standard sorozatnál kapott leolvasási értékek egyenest adnak, mivel az egyenes egyenlete alapján számított molibdéntartalmak a tényleges értékekkel elég jó egyezést mutatnak. Elegendő tehát két standard oldat készítése az egyenes megszerkesztésére.



Színösszehasonlító oldatként nem célszerű valamilyen molibdénrodanid standardot használni, mert annak színerőssége a hosszú ideig tartó kolorimetrlás folyamán főképpen a küveták cserélésekor fellépő párolgás következtében megváltozik. E célra jól megfelel a vasrodanid komplex, melynek színárnyalata közel azonos a molibdénrodanidéval. Erre mutat az is, hogy B a b k o és P i l i p e n k o [1] adatai szerint a molibdénrodanid maximális fényelnyelése a 400 és 450 millimikron közé esik, a vasrodanidé pedig 450 és 500 millimikron közé. Maga a vasrodanid sem teljesen színtartó vegyület azonban. B a b k o és P i l i p e n k o [1] adatai alapján vizsgálatokat folytattunk ezért annak megállapítására, hogy milyen körülmények között lehet elérni a lehető legállandóbb szint. A különbözőképpen készített komplexek színe akkor mutatkozott legállandóbbnak, ha 300 ml-enként 2 ml 42,5%-os  $\text{NaNO}_3$  oldatot, 2 ml 50%-os kénsavat, továbbá 20 ml 5%-os KCNS oldatot adtunk hozzá.

2. táblázat

Ugyanazon talajból 1 : 4 talaj-oldószer arány alkalmazásával különböző oldószerekkel kivont molibdén mennyisége

(1) Oldószer	(2) Mo-tartalma gammában	
	100 ml talaj- kivonatban	100 g talajban
9 pH-értékű ammóniumacetát .....	2,05	8,2
3,3 pH-értékű oxálsav-ammóniumoxalát tompító oldat (Grigg oldó- szere) .....	2,32	9,3
n nátriumacetát .....	1,35	5,4
0,50 n nátriumkarbonát és 0,50 n nátriumacetát 1 : 1 arányú elegye	2,83	11,3
0,50 n nátriumhidroxid és 0,50 n nátriumacetát 1 : 1 arányú elegye	3,28	13,1
n nátriumkarbonát .....	3,00	12,0
0,50 n nátriumhidroxid és 1,50 n nátriumkarbonát 1 : 1 arányú elegye	4,00	16,0
n ammóniumhidroxid .....	2,08	8,3
n ammóniumhidroxid 1% KCl tartalommal .....	2,26	9,0
n ammóniumhidroxid 1% nátriumacetát tartalommal .....	2,20	8,8
0,1 n ammóniumhidroxid 1% KCl tartalommal .....	1,81	7,2
0,1 n ammóniumhidroxid 1% ammóniumkarbonát tartalommal....	2,53	10,1

A kolorimetrlás módszerének kidolgozása után igyekeztünk megfelelő oldószert keresni a talaj könnyen oldható molibdéntartalmának kivonására. E célból egy közepes mennyiségű molibdént tartalmazó talajból különféle oldószerekkel kivonatokat készítettünk és megvizsgáltuk azok molibdéntartalmát. Az oldószerek között szerepelt a B e a r [2] által ajánlott 9 pH-értékre beállított normál ammóniumacetát-ammóniumhidroxid puffer, a G r i g g [cit 4.] által használt 3,3 pH-értékre beállított ammóniumoxalát-oxálsav tompítóoldat, továbbá néhány lúg, illetőleg lúgosan disszociáló só, mivel a molibdén a talajból lúgos közegben lényegesen jobban oldódik ki, mint savas



közegben. Az összehasonlíthatóság kedvéért mindenütt egyformán 1 : 4 talaj-oldószer arányt használtunk. A kapott értékeket a 2. táblázat tartalmazza.

A 2. táblázatban szereplő értékek három párhuzamos meghatározás középértékét jelentik. A középhibát nem tüntettük fel, mivel az a molibdéntartalomnak csak 1—11% a közé esett.

A táblázat adatai szerint — mint várható volt — a leglúgosabb kémhatású oldószerek (nátriumhidroxid és nátriumkarbonát) oldották ki a talajból a legtöbb molibdént. A többi mérsékeltebben lúgos oldószer molibdénkivonóképesége csaknem egyenlő mértékű volt alig függően az oldószer minőségétől és töménységétől. Egyes oldatokhoz azért adtunk 1—1% mennyiségben káliumkloridot, vagy nátriumacetátot, hogy a talajkivonat könnyebben szűrődjék. Normál töménységű oldatoknál erre nem volt szükség, mivel a velük készült talajkivonatok a nagy sötöttség miatt megfelelően szűrődtek. A 2. táblázat adatai azt mutatják, hogy az oldószer változtatásával vagy töményítésével nem lehetett lényegesen növelni a kivont molibdén mennyiségét, ami pedig igen hasznos lett volna, mivel a kis mennyiségű molibdén meghatározása igen nehéz a komplex vegyület gyenge színe miatt.

Az oldószerek közül tehát azt kellett kiválasztanunk, amely a lehető legkevesebb zavaróanyagot von ki a talajból, hogy így a meghatározást minél egyszerűbbé és pontosabbá tegyük. Két fő zavaró tényező jelentkezett vizsgálataink során. A talajból kioldódott szerves vegyületek és az oldható szilikátok (ez utóbbiak az oldat megsavanyítása során kolloid kovasavvá alakulnak) az éter-széntetrakloridos kirázásnál védőkolloidot alkotván megnehezítik, vagy néha lehetetlenné teszik az éteres fázis tiszta különválását.

A töményebb oxalátos, nátriumkarbonátos oldószereket el kellett vetnünk, mivel ezek igen nagymennyiségű szerves anyagot oldanak ki, melyeknek eltávolítása nagy nehézségekbe ütközik. Töményebb nátriumhidroxidot tartalmazó oldatok viszont sok szilikátot vonnak ki a vizsgálandó talajból, ami az időtrábló és a meghatározás pontatlanságát növelő dehidratizálást tenné szükségessé.

Ezért oldószerrül a 0,5 n ammóniumhidroxidot választottuk, melyhez 1%-nyi mennyiségben KCl-ot is adtunk a könnyebb szűrés elérésére. Az ammóniumhidroxid faktorát nem szükséges pontosan 1,00-ra beállítani, mert a 2. táblázat adatai szerint még a normál és a tízednormál ammóniumhidroxid oldat molibdénkioldóképesége is csak kismértékben különbözik egymástól.

Kisebb mennyiségű kovasav zavaró hatásának kiküszöbölésére az oldatokhoz borkósavat adagoltunk. Sik és Kochné [6] foszformeghatározásokra kidolgozott módszerének e célra alkalmazásával.

A kioldott szerves vegyületek zavaró hatását azok elroncsolása útján kiküszöbölhetjük. Ezt a különböző meghatározási módszereknél úgy érik el, hogy a talajkivonatot szárazra párolják és a száraz maradékot elégetik a szokásos módon izzítókémenében. Ennél egyszerűbb módszert sikerült kidolgoznunk olyan módon, hogy a talajkivonatot kénsavas közegben  $n$   $\text{KMnO}_4$ -al oxidáltuk, a kivált barnakő csapadékot pedig normál oxálsavval feloldtuk. Így víztiszta oldatokat kaptunk, melyek alkalmasak voltak a molibdénrodanid reakció elvégzésére. Oxálsav feleslegnek nem szabad azonban nagyobb mennyiségben jelen lennie, mert az erősen halványítja a komplex színét. Ezért az oxálsavtól kitisztult forró oldatokat azonnal megtrájtuk  $n$   $\text{KMnO}_4$ -el első rózsaszín színeződés megjelenéséig. Az ilyenkor esetleg fellépő kismennyiségű barnakő csapadékot egy csepp normál oxálsavval eltüntettük. Az így keletkezett igen kis oxálsav felesleg a vizsgálat pontosságát nem befolyásolja.

Ennek bizonyítására szervesanyagot tartalmazó talajkivonatokhoz 5—5 gamma molibdént adtunk és a szervesanyagot a leírt módszerrel oxidálva meghatároztuk az



oldatok molibdéntartalmát. A hozzáadott 5 gamma molibdénből meghatároztunk három ismétlés átlagában  $4,98 \pm 0,11$  gamma molibdént, ami kielégítő pontosság.

*Az ajánlott módszer tehát a következő:* 40 g talajt bemérünk és hozzáadunk 160 ml olyan 0,5 n  $\text{NH}_4\text{OH}$  oldatot, mely 1 %  $\text{KCl}$ -ot is tartalmaz.  $\frac{1}{2}$  órán át rázógépen rázatjuk, majd redős szűrőn 500 ml-es kupos lombikba leszűrjük. A szüredékből kivesszünk 160 ml-t, hozzáadunk 20 ml 50 %-os kénsavat továbbá 20 ml n  $\text{KMnO}_4$ -et és 15 percen át gyengén forraljuk. Ezután a még tovább forró szuszpenzióhoz addig adunk apránként óvatcsan (hatzik!) n oxálsavat, míg a csapadék fel nem oldódik. Ezután a tiszta forró oldatot n  $\text{KMnO}_4$ -al megtitraljuk kezdődő ízcsaszín színeződés megjelenéséig, majd a szín eltüntetésére 1 csepp n oxálsavat adunk hozzá. Az így nyert oldatokhoz adunk még 1 ml 0,01 n vasklorid oldatot, 1 ml 10 %-cs kókcsav oldatot és 20 ml tömény sósavat. Az oldatok lehűlés után készek a színelőhívásra. Ez úgy történik, hogy 1 ml  $\text{NaNO}_3$ -oldatot, majd 5 ml 5 %-os  $\text{KCNS}$  oldatot adva az oldathoz összerázzuk, 200 ml-es mérőlombikba öntve 5 ml stannoklorid oldatot adunk hozzá és ismét jól összerázzuk. Ezután a lombikot jelig töltjük és az egész mennyiséget öblítés nélkül átöntjük rázótolcsérbe. 17,5 ml 3 : 1 arányú etiléter-széntetraklorid elegyet is öntünk a rázótolcsérbe, majd bedugaszolva egy percig erősen rázzuk. Ezután a rázótolcsért állványra helyezve ülepedni hagyjuk a színes fázist. 5–10 perc múlva az alig látható színű oldatot a Duboscq koloriméter küvettájába engedjük és rárétegzünk mintegy 1/2 cm-es réteget a vizes fázisból. Ezután az oldatot a leírt módon kolorimetraljuk.

Készítünk 1 gamma és 5 gamma molibdéntartalmú standard oldatokat is. Ez úgy történhet, hogy 500 ml-es kupos lombikokba pipetázunk 1, illetve 5 ml-t a standard molibdénoldatból, mely ml-ként 1 gamma molibdént tartalmaz. A lombikokhoz hozzáadunk 100 ml 0,5 n  $\text{NH}_4\text{OH}$ -oldatot, mely 1 %  $\text{KCl}$ -ot is tartalmaz, 20 ml 50 %-os kénsavat, 20 ml n  $\text{KMnO}_4$ -et és óvatosan forralni kezdjük (Általában nem lehet sokáig forralni, mivel az oldat igen hamar kihabzik). Amint forralni kezd az oldat, hozzáadunk cseppenként n oxálsavat és ezután ugyanúgy kezeljük a standard oldatokat, mint az ismeretlen oldatokat.

A kolorimetralásnál egyik oldali küvettába mindig a vizsgálandó oldatot, vagy standard oldatot tesszük azonos rétegvastagságra állítva, a másik oldali küvettába pedig az összehasonlításra szolgáló vasrodanid oldatot helyezzük és ezt a küvettát állítjuk be a megfelelő rétegvastagságra, továbbá itt végezzük a leolvasást. A két standard oldatnál kapott leolvasási értékeket ábrán feltüntetve a két értéket egyenessel kötjük össze és az ismeretlen oldatok molibdéntartalmát erről az egyenesről olvashatjuk le.

Az elhasznált éter-széntetraklorid elegyeket meglúgosított vizes fázis alatt összegyűjthetjük. Rázótolcsérben kevés  $\text{NH}_4\text{OH}$ -t tartalmazó vízzel rázva megtisztíthatjuk. Az így kapott elegy széntetrakloridban gazdagabb, mint eredetileg volt. A fajsúlyát megállapítva kiszámíthatjuk, hogy mennyi éterrel kell kevernünk, hogy elérjük a 3 : 1 éter-széntetraklorid arányt. (Az elegy fajsúlya 0,95 körül kell, hogy legyen.)

#### Oldatok

*Kirázó oldat.* 17,5 g  $\text{NH}_4\text{OH}$  (vagy 8,5 g  $\text{NH}_3$ ) és 10 g  $\text{KCl}$  literenként.

*n oxálsav oldat.* 63 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  literenként.

*n  $\text{KMnO}_4$  oldat.* 31,6 g  $\text{KMnO}_4$  literenként.

*$\text{NaNO}_3$  oldat.* 42,5 g  $\text{NaNO}_3$  desztillált vízben oldva és 100 ml-re feltöltve.

*Stannoklorid oldat.* 30 g  $\text{SnCl}_2$ -t 50 ml tömény sósavban forrásig melegítve feloldunk, majd desztillált vízzel 300 ml-re feltöltjük.

*5 %-os  $\text{KCNS}$  oldat.* 15 g  $\text{KCNS}$ -ot 300 ml desztillált vízben oldunk.

*0,01 n vasklorid oldat.* 270 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -t 300 ml desztillált vízben oldunk.

*Standard molibdénoldat.* 55,176 g ammónium molibdénicumot  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  feloldunk desztillált vízben, és 300 ml-re töltjük fel. Ezt a törzsoldatot felhígítjuk 1/100-ad részére. Így olyan oldatot kapunk, mely ml-enként 1 gamma molibdént tartalmaz.

*Színösszehasonlító oldat.* 7 ml 0,01 vasklorid oldatot 300 ml-es mérőlombikba pipetázunk, hozzáadunk mintegy 2 ml  $\text{NaNO}_3$  oldatot, 2 ml 50 %-os kénsavat, 20 ml 5 %-os  $\text{KCNS}$  oldatot és desztillált vízzel jelig töltjük. E színes oldatot addig használhatjuk, míg a színe szemmel láthatólag el nem halványult.

A leírt módszerrel meghatározott talaj molibdéntartalmak néhány kísérletünkénél elég jó összefüggést mutattak a tapasztalt molibdén műtrágyahatásokkal.



## Összefoglalás

A talaj könnyen oldható molibdéntartalmának meghatározására az eddig használt eljárások átalakításával új módszert dolgoztunk ki. Lényeges időmegtakarítást értünk el azzal, hogy a talajkivonatoknak hosszadalmas szárazrapárlása és a száraz maradék elégetése helyett az eredeti kivonatok káliumpermanganátos oxidálását vezettük be. A kolorimetrlás módját megváltoztattuk, hogy az kis molibdéntartalmú oldatok meghatározására is alkalmas legyen. Az így végzett talajvizsgálatok adatai bizonyos korrelációt mutattak néhány szántóföldi kísérletünknel tapasztalt molibdén műtrágyahatásokkal. E módszernek műtrágyázási szaktanácsadás céljára való felhasználásához még további kísérletek szükségesek.

Érkezett: 1958. május 1.

## Irodalom

- [1] Babko, K. A. & Pilipenko, A. T.: Kolorimetriás analízis. Akadémiai Kiadó, Budapest. 1953.
- [2] Bear, F. E.: Trace elements progress report on research with particular reference to New Jersey soils. J. Agric. Food Chem. 3. 244. 1954.
- [3] Németh, B.: Kémiai Táblázatok III. Népszava kiadása. Budapest. 1953.
- [4] Purvis, E. R. & Peterson, N. K.: Methods of soil and plant analyses for molybdenum. Soil Sci. 81. 223. 1956.
- [5] Scharrer, K. & Eberhardt, W.: Zur quantitativen Bestimmung kleinster Mengen Molybdän in der agrisch-chemischen Analyse. Z. Pfl. Ernähr. Dün. 73. 115. 1956.
- [6] Sik, K. & Koch, L.-né: A kovássav zavaró hatásának egyszerű kiküszöbölése talajkivonatok kolorimetrikus foszforsav meghatározásánál. Agrokémia és Talajtan. 2. 207. 1953.
- [7] Straub, Gy.: Új fotometriás molibdénmeghatározás. Magy. Kém. Folyóirat. 59. 100. 1953.

## МЕТОД ДЛЯ СЕРИЙНОГО АНАЛИЗА КОЛИЧЕСТВА ЛЕГКОРАСТВОРИМОГО МОЛИБДЕНА В ПОЧВЕ

Б. Керестень и Л. Мартон

Кафедра химии и почвоведения С. Х. Академии, Мошонмáдьярвар (Венгрия)

## Резюме

Путем модификации до сих пор принятых методов, был разработан новый метод для определения содержания легкорастворимого молибдена в почве. Удалось сэкономить значительное время т. к. вместо длительного выпаривания водных вытяжек и сжигания сухого остатка, авторы применяли окисление вытяжек перманганатом калия. Способ kolorиметрирования был так же изменен с целью создания возможности для определения растворов, содержащих мало молибдена. Данные почвенных анализов, проведенных этим методом, показывают некоторую корреляцию с данными эффективности молибдена в полевых опытах. Прежде чем рекомендовать применения удобрений на основе этого метода, требуется его дальнейшее исследование.

*Описание метода:* К навеске почвы в 40 грамм приливается 160 мл 0,5 н  $\text{NH}_4\text{OH}$ , содержащего 1%  $\text{KCl}$ . Взбалтывается на ротаторе 30 мин, потом фильтруется в коническую колбочку на 500 мл. К 100 мл фильтрата прибавляем 20 мл 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 20 мл 1 н  $\text{KMnO}_4$  и кипятим на слабом огне 15 минут. После этого к горячей суспензии прибавляем осторожно по каплям (вспучивается!) 1 н щавелевую кислоту до растворения осадка. Чистый горячий раствор титруется 1 н  $\text{KMnO}_4$  до появления слабо розовой окраски, для уничтожения окраски добавляем одну каплю 1 н щавелевой кислоты. (Этот процесс служит для удаления избытка щавелевой кислоты.) Далее прибавляем 1 мл 0,01 н хлористого железа и 1 мл 10% винной кислоты и 20 мл концентрированной соляной кислоты. После охлаждения раствора проводим проявление окраски. Это проводится путем добавления 1 мл  $\text{NaNO}_3$  и 5 мл 5% р-ра  $\text{KCNS}$  и взбалтывания раствора, после чего весь раствор переносится в измерительную колбочку на 200 мл прибавляется 5 мл раствора хлористого олова и снова хорошо взбалтывается. После этого раствор в колбочке доводится до метки и все количество переносится без ополаскивания



в разделительную воронку. Туда же прибавляем 17,5 мл смеси диэтилофир — четыреххлористый углерод в соотношении 3 : 1, воронка закрывается и все хорошо перемешивается. Потом воронка устанавливается на штативе для осаждения цветной фазы. Через 5—10 минут слабо окрашенный раствор переносится в кюветты колориметре Duboscq и прибавляем 0,5 см-вый слой из водной фазы. После этого раствор колориметрируется. В одну кюветку колориметра наливается всегда изучаемый раствор, слой которого при всех исследованиях должен быть одинаковым, в другую кюветку наливаем стандартный раствор роданистого железа такого же слоя, отсчеты приводятся здесь.

Приготовим стандартные растворы, содержащие 1 и 5 гамма молибдена, путем взятия 1 и 5 мл из стандартного раствора молибдена. Туда же прибавляем 100 мл экстрагирующего раствора, 20 мл 50% серной кислоты, 20 мл 1 н  $\text{KMnO}_4$  и нагреваем до кипения. При медленном кипении добавляем по каплям 1 н. щавелевой кислоты до исчезновения осадка. Этот стандартный раствор в дальнейшем принимаем за исследуемый раствор. Полученные, при колориметрировании данные этих двух стандартных растворов, изображаются на графике прямой линией, и при помощи её определяем содержание молибдена изучаемого раствора.

#### Состав растворов.

*Экстрагирующий раствор:* 17,5 гр.  $\text{NH}_4\text{OH}$  (или 8,5 гр.  $\text{NH}_3$ ) и 10 гр  $\text{KCl}$  на 1 литр.

*Раствор щавелевой кислоты:* 63 гр  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на 1 литр.

*Раствор  $\text{KMnO}_4$ :* 31,6 гр.  $\text{KMnO}_4$  на 1 литр воды.

*Раствор  $\text{NaNO}_3$ :* 42,5 гр.  $\text{NaNO}_3$  растворяется в дистиллированной воде и доводится до 100 мл.

*Раствор хлористого олова.* 30 гр.  $\text{SnCl}_2$  растворяется в 50 мл концентрированной соляной кислоты при кипячении, потом доводится до 300 мл. дистиллированной водой.

*5% раствор  $\text{KCNS}$*  15 гр  $\text{KCNS}$  растворяется в 300 мл-ах дистиллированной воды.

*0,01 н раствор хлористого железа:* 270 мг.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяется в 300 мл. дистиллированной воды.

*Стандартный раствор молибдена:* 55,176 гр молибдена аммония  $[\text{NH}_4/6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}]$  растворяется в дистиллированной воде и доводится до 300 мл. Этот исходный раствор разбавляется стократно, таким образом получается раствор, содержащий 1 гамма молибдена на каждый мл.

*Раствор для сравнения окраски:* 7 мл раствора 0,01 н хлористого железа переносится в измерительную колбу на 300 мл, прибавляется примерно 2 мл раствора  $\text{NaNO}_3$ , 2 мл. 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 мл 5% раствора  $\text{KCNS}$  и доводим до метки. Этот окрашенный раствор можно применять до ослабления окраски.

*Таблица 1.* Содержание молибдена в гаммах стандартного раствора колориметрированного в различное время и различных условиях. Содержание молибдена вычислялось при помощи уравнивания, исходя из данных отсчета при колориметрировании. (1) Содержание молибдена в стандартном растворе. (2) Вычисленное содержание молибдена стандартных растворов.

*Таблица 2.* Количество молибдена экстрагированного из почвы различными растворителями. Соотношение почвы и растворителя 1 : 4 (1) Растворитель, (2) содержание молибдена в гаммах в пересчете на 100 мл почвенной вытяжки и на 100 гр почвы.

## Méthode pour doser la teneur en molybdène facilement soluble des sols pouvant servir à l'analyse en série

B. KERESZTÉNY et L. MARTON

Chaire de chimie et de pédologie de l'Académie Agronomique, Mosonmagyaróvár (Hongrie)

### Résumé

Nous avons élaboré une méthode nouvelle pour le dosage de la teneur en molybdène facilement soluble des sols par la transformation des procédés employés jusqu'ici. Nous sommes arrivés à gagner considérablement du temps par l'oxydation au permanganate de potasse des extraits originaux au lieu de leur évaporation à sec et de l'incinération du résidu, exigeant beaucoup de temps. Nous avons changé le mode de colorimétrie pour le rendre apte aussi à l'examen des solutions à petite teneur en molybdène. Les données des dosages ainsi effectués ont présenté une certaine corrélation avec les effets d'engrais à molybdène observés dans certaines de nos expériences de plein champ. Mais pour qu'on



puisse conseiller l'emploi de cette méthode dans la pratique des expériences ultérieures sont encore nécessaire.

La méthode préconisée est la suivante : l'on ajoute à 40 g de terre 160 ml d'une solution 0,5 n de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , contenant encore 1% de KCl. L'on agite dans un agitateur pendant 1/2 heure, puis on filtre par un filtre plissé dans un ballon conique à 500 ml. Du filtrat l'on prend 100 ml, l'on y ajoute 20 ml d'acide sulfurique à 50% et 20 ml de n  $\text{KMnO}_4$  et l'on tient le mélange en ébullition douce pendant 15 minutes. Ensuite l'on ajoute par gouttes de l'acide oxalique normal à la suspension toujours en ébullition (caution, formation d'écume), jusqu'à dissolution du précipité. Ensuite l'on titre la solution limpide chaude avec n  $\text{KMnO}_4$  jusqu'à apparition d'une teinte rosâtre, puis on ajoute 1 goutte d'acide oxalique normal pour faire disparaître cette teinte. (Ce procédé sert à éliminer l'excès de l'acide oxalique). A la solution ainsi obtenue l'on ajoute encore 1 ml d'une solution de chlorure de fer 0,01 n, 1 ml d'une solution d'acide tartrique à 10% et 20 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après le refroidissement de la solution l'on procède au développement de la coloration. Pour cela l'on ajoute à la solution 1 ml d'une solution de  $\text{NaNO}_3$ , puis 5 ml d'une solution de KCNS de 5%, l'on remue, on la transfère dans un ballon jaugé de 200 ml en y ajoutant 5 ml d'une solution de chlorure stanneux et l'on agite de nouveau. Ensuite l'on remplit le ballon jusqu'au trait et l'on transvase le tout sans rincer dans un entonnoir à agiter. L'on y ajoute 17,5 ml d'un mélange d'éther éthylique et de tétrachlorure de carbone à 3:1, on met le bouchon et l'on agite fortement pendant une minute. Ensuite l'on pose l'entonnoir sur une étagère et laisse se déposer la phase liquide. Au bout de 5 à 10 minutes l'on fait écouler la solution à peine colorée dans la cuvette du colorimètre Duboseq et la recouvre d'une couche de 1/2 cm près de la phase aqueuse. Ensuite l'on colorimètre. L'on met la solution à doser toujours dans l'une des cuvettes et toujours dans la même épaisseur, dans l'autre cuvette l'on met la solution de sulfocyanate de fer servant à comparer, c'est là qu'on fait la comparaison.

Nous préparons encore des solutions standard à 1 gamma et 5 gamma de molybdène, en pipettant 1 ml et 5 ml, respectivement de la solution de molybdène standard, et en y ajoutant 100 ml de la solution pour l'extraction, 20 ml d'acide sulfurique à 50 %, 20 ml de n  $\text{KMnO}_4$ , l'on chauffe jusqu'à ébullition. Ensuite en maintenant en ébullition douce l'on ajoute par gouttes de l'acide oxalique normal jusqu'à disparition du précipité brun. Pour le reste l'on traite les solutions standard comme les solutions à examiner. En reliant les valeurs obtenues avec les deux solutions standard par une ligne droite l'on obtient une courbe standard qui permet la lecture immédiate de la teneur en molybdène des solutions inconnues.

### Solutions

Solution pour l'extraction. 17,5 g  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ou 8,5 g  $\text{NH}_3$ ) et 10 g KCl par litre.

Solution n d'acide oxalique. 63 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  par litre.

Solution n  $\text{KMnO}_4$ . 31,6 g  $\text{KMnO}_4$  par litre.

Solution  $\text{NaNO}_3$ . 42,5 g  $\text{NaNO}_3$  dissout dans de l'eau distillée et rempli d'eau jusqu'au trait de 100 ml.

Solution de chlorure stanneux. L'on dissout en chauffant jusqu'à ébullition 30 g de  $\text{SnCl}_2$  dans 50 ml d'acide chlorhydrique conc., puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'à 300 ml. Solution de KCNS à 5 %. 15 g de KCNS dissout dans 300 ml d'eau distillée.

Solution 0,01 n de chlorure de fer. 270 mg de  $\text{FeCl}_3$ . 6  $\text{H}_2\text{O}$  dissout dans 300 ml d'eau distillée.

Solution standard de molybdène. L'on dissout 55,176 g de molybdénate d'ammonium  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$  dans de l'eau distillée et l'on ajoute à 300 ml. Cette solution de base diluée 100-fois donne une solution qui renferme 1 gamma de molybdène par ml.

Solution pour la comparaison des couleurs. L'on pipette 7 ml de la solution 0,01 n de chlorure de fer dans un ballon jaugé de 300 ml, l'on y ajoute environ 2 ml de la solution de  $\text{NaNO}_3$ , 2 ml d'acide sulfurique à 50 %, 20 ml de la solution de KCNS et l'on remplit le ballon avec de l'eau distillée jusqu'au trait. L'on peut se servir de cette solution colorée jusqu'à ce que sa couleur n'a pas affaibli à vue d'oeil.

Tabl. 1. Teneur en molybdène en gamma des membres des séries standard colorimétrés en temps et circonstances différents calculée d'après l'équation de la ligne droite appropriée en partant des valeurs observées. (1) Teneur en molybdène de la solution standard. (2) Teneur calculée en molybdène de la solution standard.

Tabl. 2. Teneur en molybdène du même sol traité par différents solvants dans la proportion 1 : 4. (1) Solvant. (2) Teneur en molybdène en gamma dans 100 ml de l'extrait et 100 g du sol.